

**CERAMIC HEAT EXCHANGER AND MANUFACTURE THEREOF****Publication number:** JP2093297**Publication date:** 1990-04-04**Inventor:** ITO EIICHI; HARADA SETSU; HAMANAKA TOSHIYUKI**Applicant:** NGK INSULATORS LTD**Classification:****- International:** C04B37/00; F28D19/04; F28F21/04; C04B37/00; F28D19/00; F28F21/00; (IPC1-7): C04B37/00; F28F21/04**- European:** C04B37/00D2; F28D19/04B2; F28F21/04**Application number:** JP19880242543 19880929**Priority number(s):** JP19880242543 19880929**Also published as:**

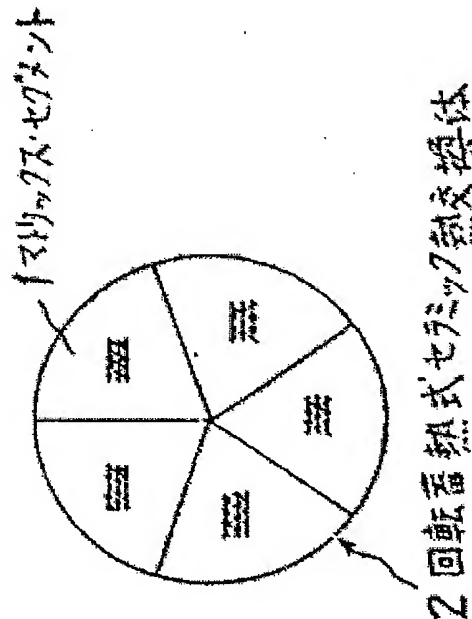
EP0361883 (A)

US4953627 (A)

EP0361883 (B)

**Report a data error he****Abstract of JP2093297**

**PURPOSE:** To reduce the pressure loss and improve the thermal shock durability as well as the heat exchanging efficiency by selecting specific coefficient of thermal expansion and Young's modulus for the matrix segment and the adhesive for a heat transfer and storage type ceramic heat exchanger. **CONSTITUTION:** A honeycomb structured matrix segment 1 is extrusion molded from a raw material batch which comprises cordierite as the primary constituent of crystalline phase after firing and has a coefficient of thermal expansion less than 0.06% up to 800 deg.C in the direction of flow. After drying and firing and working its outer circumference, an adhesive is applied thereto which has, after firing, a coefficient difference of thermal expansion less than 0.02% at 800 deg.C and a Young's modulus greater than 0.4 times but smaller than 1.8 times that of the matrix. Then, it is dried and fired.



## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-93297

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月4日

F 28 F 21/04  
C 04 B 37/00A 7380-3L  
8317-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セラミック熱交換体およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-242543

⑰ 出 願 昭63(1988)9月29日

⑱ 発 明 者 伊 藤 鋭 一 愛知県小牧市大字池之内45番地  
 ⑱ 発 明 者 原 田 節 愛知県名古屋市名東区大針1丁目248番地  
 ⑱ 発 明 者 浜 中 俊 行 三重県鈴鹿市南若松町682番の1  
 ⑲ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 セラミック熱交換体およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

- セラミック伝熱式・蓄熱式熱交換体において、マトリックスセグメントと接合材の熱膨脹率差が800℃で0.02%以下であり、接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下であることを特徴とするセラミック熱交換体。
- 結晶相の主成分がコージェライトで、流路方向の800℃までの熱膨脹率が0.06%以下であるハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、焼成した後、その外周部を加工し、その外周部に、マトリックスセグメントと焼成後の接合材の熱膨脹率が800℃で0.02%以下となり接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下となる接合材を塗布して接合した後、乾燥して焼成することを特徴とするセラミック熱

## 交換体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱交換効率に優れ、圧力損失の小さい耐熱衝撃性にも優れたセラミック熱交換体およびその製造法に関するものである。

(従来の技術)

従来、耐熱衝撃性の良好な回転蓄熱式セラミック熱交換体として、本願人は特公昭61-51240号公報において、マトリックスセグメントと実質的に組成が同じでかつ熱膨脹率の差が800℃において0.1%以下となるセラミック接合材により各セグメント間を接合して熱交換体を得る製造法を開示している。

また、セラミック接合材の一例として、特公昭47-14838号公報において、主として $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ からなる発泡性セメントが開示されている。

さらに、米国特許第4,335,783号公報において、接合部を不連続とする熱交換体の製造法が開示さ

されている。

(発明が解決しようとする課題)

上述した本願人の特公昭61-51240号公報に示した熱交換体においては、かなり良好な耐熱衝撃性を得ることができるが、回転蓄熱式熱交換体は高い耐熱衝撃性を必要とするため、マトリックスセグメント自体は低熱膨脹でなければならず、接合材も熱膨脹の低いものを使用する必要がある。ところが、低熱膨脹の接合材は焼成による収縮が大きく、接合強度がばらつき、接合部の信頼性が劣る欠点があった。

また、特公昭47-14838号公報に示す発泡性セメントにおいては、低熱膨脹で収縮の少ない接合材が得られるが、この発泡性セメントを使用してコージュライトマトリックスを接合すると、接合のための焼成過程で発泡性セメントの結晶化が不十分で、コージュライトと反応してしまい、接合部の熱膨脹率が上昇し、さらに高温での等温度エージングによる寸法変化、熱膨脹変化も大きく、実使用時に接合部より破壊してしまう欠点があっ

た。

さらに、米国特許第4,335,783号公報に示す部分接合法においては、接合材とセグメントの温度差を小さくし、全体を柔構造とし、クラックの伝播を防止することで、耐熱衝撃性向上を目的としているが、大型接合体の場合、接合部の強度が全体接合品に比べ劣る欠点があった。

本発明は上述した課題を解消して、熱交換効率に優れ、圧力損失が小さいとともに、耐熱衝撃性等の諸特性の良好なセラミック熱交換体およびその製造法を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明のセラミック熱交換体は、セラミック伝熱式・蓄熱式熱交換体において、マトリックスセグメントと接合材の熱膨脹率差が800℃で0.02%以下であり、接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下であることを特徴とするものである。

また、本発明のセラミック熱交換体の製造法は、結晶相の主成分がコージュライトで、流路方向の

800℃までの熱膨脹率が0.06%以下であるハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、焼成した後、その外周部を加工し、その外周部に、マトリックスセグメントと焼成後の接合材の熱膨脹差が800℃で0.02%以下となり接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下となる接合材を塗布して接合した後、乾燥して焼成することを特徴とするものである。

(作用)

上述した構成において、マトリックスセグメントの800℃での熱膨脹率が0.06%以下で、所定のマトリックスセグメントとの熱膨脹差を有するとともに所定のヤング率を有する接合材を使用し、接合部での応力集中を回避することで耐熱衝撃性に優れたセラミック熱交換体を得ることができることを新規に見出したことによる。

ここで、マトリックスと接合材の熱膨脹率差が800℃で0.02%以下と限定するのは、0.02%を越えると接合部における耐熱衝撃性が本発明で目的とする範囲を満たさないからである。また、接

合部のヤング率をマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下と限定するのは、0.4倍未満であると接合体自体の強度がマトリックスに比べ弱くなりすぎるとともに、1.8倍を越えると接合部における耐熱衝撃性が本発明で目的とする範囲を満たさないからである。

接合材の所定の熱膨脹率は、LASガラスでその組成を $\text{SiO}_2$  55.0~78.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.0~25.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$ をそれぞれ0.2重量%以下、 $\text{CaO}$  1.0~3.0重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  3.0~6.0重量%の範囲で適宜調整することにより得ることができる。また、接合材の所定のヤング率は、接合材にグラファイト、カーボン粉末、樹脂ビーズ等の焼成後気孔となる造孔材を所定量添加することにより調整することができる。なお、上述したいずれの方法も、接合材の所定の熱膨脹率およびヤング率を得るために好適な一方法であって、本発明では他の方法でも接合材が所定の熱膨脹率とヤング率を有していれば、いかなるものでも使用できることはいうまでもない。

## (実施例)

本発明の製造法により回転蓄熱式セラミック熱交換体を得るには、まず 800℃までの熱膨脹率が 0.06%以下となるコーゼライト材料を押し出し成形法により三角形、四角形、六角形等のセル形状をしたハニカム構造マトリックスセグメントに形成し、焼成する。その後、第1～3図にその一例を示すように、複数個のセグメント1を用いて一体の回転蓄熱式セラミック熱交換体2となるように、セグメント1を加工し、化学組成の主成分が  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  からなる LAS 系非晶質ガラス粉末であるセラミック接合材を焼成後の厚さが 0.1～6 mm となるように塗布接合し、十分に乾燥した後、1100～1200℃、1～4 時間の条件で焼成することにより回転蓄熱式セラミック熱交換体を得ることができる。

ここで、接合材としては、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等の組成を調整するとともに造孔材を添加して、マトリックスセグメントと接合材の熱膨脹率差が 800℃で 0.02 % 以下であり接合材のヤング

率がマトリックスのヤング率の 0.4倍以上 1.8倍以下となるように調整することが可能である。

以下実際の例について説明する。

## 実施例

コーゼライト素地を押し出し成形法により長辺 1.2 mm、短辺 0.8 mm ④ 及び長辺 1.0 mm、短辺 0.5 mm ⑤ の長方形で壁厚 0.1 mm のセル形状をしたセグメントを成形した後、1400℃で 6 時間焼成することにより、130 × 180 × 170 mm のマトリックスセグメント 2 種を各々 35 個 × 6 作成した。これら 2 種のセグメントを接合後、一体構造の回転蓄熱式熱交換体となるように外周部を加工した。次に接合部に化学組成が  $\text{SiO}_2$  70.0 wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  24.0 wt%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4.3 wt%、 $\text{CaO}$  1.5 wt% である LAS 系非晶質ガラス粉末に対し、造孔剤であるグラファイトを 2.0、5.0、10.0、20.0、30.0 wt % 添加し、更に有機バインダー、水を添加してペースト状とした接合材を、それぞれ焼成後の厚さが 1.5 mm となるように塗布して接合した後、充分乾燥し、1150℃で 2 時間焼成すること

により、直径 700 mm、厚さ 70 mm の一体構造の回転蓄熱式熱交換体を得た。さらに、比較のために造孔材無添加の接合材を使用し、上述した方法と同じ方法で従来例の回転蓄熱式熱交換体を作成した。

上述した接合材を乾燥して同条件で焼成することにより、接合材の焼成サンプルを得、ヤング率測定用とした。また、一体構造品で耐熱衝撃性評価試験、接合部での強度評価試験を行った。その結果を第1表に示す。ここで、耐熱衝撃性の評価は、所定位置の電気炉に保持して取り出した後クラックが発生しない電気炉取り出し最高温度で評価した。また、破壊部位は接合部を中心として 4 × 3 × 40 mm のサンプルを作成し、このサンプルにより 4 点曲げ試験を実施して求めた。さらに、マトリックスのヤング率測定の方法は、試料の長手方向にセルの長辺を平行に並べて、荷重方向はセル孔に対して平行とした。

第 1 表

試験 No.	接 合 材			マ ト リ ッ ク ス			熱膨脹率 の差	ヤング 率の比	破 壊 部 位	耐熱衝撃 度 (°C)	備 考
	グラファイト 添加量(wt%)	熱膨脹率 (%) *2)	ヤング率 *1) ( $\times 10^5$ kgf/mm <sup>2</sup> )	*3) セル構造	熱膨脹率 (%) *3)	ヤング率 *1) ( $\times 10^5$ kgf/mm <sup>2</sup> )					
1	0	0.034	12.5	Ⓐ	0.060	3.5	0.026	3.6	セグメント	600	参考例
2				Ⓑ	0.050	5.0	0.016	2.5	"	650	"
3	2.0	0.036	9.0	Ⓐ	0.060	3.5	0.024	2.6	"	700	"
4				Ⓑ	0.050	5.0	0.014	1.8	"	750	本発明
5	5.0	0.038	6.3	Ⓐ	0.060	3.5	0.022	1.8	"	700	参考例
6				Ⓑ	0.050	5.0	0.012	1.3	"	800	本発明
7	10.0	0.040	3.6	Ⓐ	0.060	3.5	0.020	1.0	"	800	"
8				Ⓑ	0.050	5.0	0.010	0.7	"	850	"
9	20.0	0.042	2.0	Ⓐ	0.060	3.5	0.018	0.6	"	750	"
10				Ⓑ	0.050	5.0	0.008	0.4	"	800	"
11	30.0	0.045	1.4	Ⓐ	0.060	3.5	0.015	0.4	"	750	"
12				Ⓑ	0.050	5.0	0.005	0.3	接合部破壊有	700	参考例

\* 1) ミラー法により測定

\* 2) 40~800 °C

\* 3) A : 1.2 mm $\times$ 0.8 mmB : 1.0 mm $\times$ 0.5 mm

以上の結果から、所定の熱膨脹率差およびヤング率の比を有する接合材を使用した本発明の試料 No. 4, 6~11 は、参考例の試料 No. 1~3 および 5, 12 と比較して、高い耐熱衝撃温度を有するとともに接合部からの破壊も生じないことがわかった。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明のセラミック熱交換体およびその製造法によれば、接合材としてマトリックスセグメント特性に適合した所定特性のものを使用することにより、耐熱衝撃性に優れたセラミック熱交換体を得ることができる。

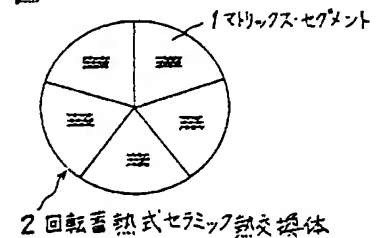
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図~第 3 図はそれぞれ本発明のセラミック熱交換体の一例を示す図である。

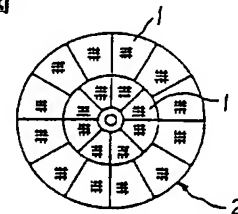
1 …マトリックスセグメント

2 …回転蓄熱式セラミック熱交換体

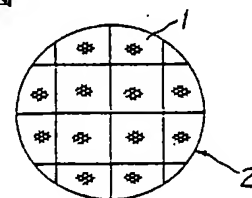
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書

平成 元年10月 2日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特 許 願 第 242543 号

2. 発明の名称

セラミック熱交換体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 ナゴヤシミズクスダチウ  
愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号

名 称 (406) 日 本 硝 子 株 式 会 社

代表者 小 原 敏 人

4. 代 理 人

住 所 ①100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号  
霞山ビルディング7階 電話 (581)2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁理士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作

5. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」

「発明の詳細な説明」

6. 補正の内容 (別紙の通り)

1.10. 2

することを特徴とするセラミック熱交換体の製造法。」

1. 明細書の特許請求の範囲を下記の通り訂正する。

「2. 特許請求の範囲

1. セラミック伝熱式・蓄熱式熱交換体において、マトリックスセグメントと接合材の熱膨脹率差が800℃で0.02%以下であり、接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下であることを特徴とするセラミック熱交換体。

2. 焼成後の結晶相の主成分がコージェライトで、流路方向の800℃までの熱膨脹率が0.06%以下となる原料パッチからハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、乾燥・焼成した後、その外周部を加工し、その外周部に、マトリックスセグメントと、焼成後の接合材の熱膨脹率が800℃で0.02%以下となる接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下となる接合材を塗布して接合した後、乾燥して焼成

2. 明細書第4頁第20行～第5頁第8行を下記の通り訂正する。

「焼成後の結晶相の主成分がコージェライトで、流路方向の800℃までの熱膨脹率が0.06%以下となる原料パッチからハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、乾燥・焼成した後、その外周部を加工し、その外周部に、マトリックスセグメントと、焼成後の接合材の熱膨脹率が800℃で0.02%以下となる接合材のヤング率がマトリックスのヤング率の0.4倍以上1.8倍以下となる接合材を塗布して接合した後、乾燥して焼成することを特徴とするものである。」

3. 同第10頁の第1表中、マトリックスの熱膨脹率の欄の脚注「\*3)」を「\*2)」に訂正するとともに、第1表脚注\*3)の「A」,「B」をそれぞれ「④」,「⑤」に訂正する。